

正

① 日本国特許庁

公開特許公報

① 特開昭 48-85531

④ 公開日 昭48.(1973) 11.15

② 特願昭 47-16483

② 出願日 昭47.(1972) 2.18

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

7248 43

16 B687



(2,000円)

昭和47年2月18日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 発明の名称

α-シアノアクリレート^{アクリレート}の安定化法

2. 発明者

東京陸橋通商株式会社
〒100 東京都千代田区有明1-55-2

代表者 内 志 郎 (外4名)

3. 特許出願人

東京都千代田区有明町1丁目10番地

(529)電気化学工業株式会社

取締役社長 花 岡 弥 六

4. 代理人

(外1名)

東京都千代田区有明町1丁目10番地

三信ビル 204号室 電話501-2135

書出内外特許事務所

(5941) 井 土 武 久 殿

47 016483

方 式 費

明 細 書

1. 発明の名称

α-シアノアクリレート^{アクリレート}の安定化法

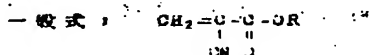
2. 特許請求の範囲

α-シアノアクリレート単量体に、フッ化ホウ素エーテルコンプレックス、フッ化ホウ素カルボン酸コンプレックスおよびフッ化ホウ素フェノールコンプレックスよりなる群よりえられた1種以上を加えることを特徴とするα-シアノアクリレート単量体の安定化法

3. 発明の詳細な説明

本発明は、α-シアノアクリレート単量体の貯蔵時における重合を抑制する方法に関するものである。

更に詳しく述べると、本発明はα-シアノアクリレート単量体を被覆体の間で薄い膜状にした時は瞬間的に強い接着力が得られ、貯蔵する間は長期にわたってその安定性を保持する方法に関するものである。



(ただし、Rは炭素数1~16のアルキル基、アリル基、シクロヘキシル基、フェニル基をさす。)

で示されるα-シアノアクリレート単量体は、大気中の水分でアニオン重合を生じ、ゴム、プラスチック、金属、陶器、ガラスなどほとんどすべてのものと瞬間的にしかも強力に接着するので接着剤として實用されている。

しかし、α-シアノアクリレート単量体は重合活性が強いために貯蔵安定性が非常に悪いという欠点がある。従来、この欠点を改良するために種々の方法が考えられ、たとえば米国特許第2467926号、同第2721858号、同第2794788号によれば、安定剤として二酸化イオウ、一酸化窒素、フッ化ホウ素、フッ化水素などの酸性ガスが使用されている。さらに、米国特許第2765352号、同第2756251号によれば、ラジカル重合阻止剤であるハイドロキノンなどを上記酸性ガスと併用することもなされている。しかしながら、これら酸性ガスはガス状であることと、精確な分析測定が困難

酸であることの故に、 α -シアノエチルアクリレート単量体中に一定量含有させるのが非常に困難である。これら安定剤が過剰に存在すると、硬化時間が遅くなり、瞬間接着性が損なわれ、初期の接着強度に悪影響を与える。逆に少ないと α -シアノアクリレート単量体の貯蔵安定性を著しく悪くする。更に、二酸化イオウやフッ化ホウ素の如き酸化性ガスを安定剤として使用した α -シアノアクリレート単量体は、高温になる程安定剤であるガスが単量体中より揮発し、安定性が低下するため冷蔵庫等に保管する必要がある。

本発明者らは、これら欠点を除くために種々の研究を重ねた結果、ある種のフッ化ホウ素コンプレックスが非常にすぐれた安定効果を有することを見出した。すなわち、本発明は α -シアノアクリレート単量体にフッ化ホウ素コンプレックス 0.0005~0.05重量部を添加することを特徴とする α -シアノアクリレート単量体の安定化法である。フッ化ホウ素コンプレックスは例外的にアミンあるいはアルコール等とのコンプレックスを除き一

- 5 -

種し、しかも接着強度は良好であつた。

本発明において使用するフッ化ホウ素コンプレックスは液状であり、その分析も簡単に精度よくできるため α -シアノアクリレート単量体に混合する場合、天秤あるいはビペット等で正確に秤量し、単量体に添加するだけで安定剤含有量を正確にコントロールでき、従来使用されているガス状安定剤に比較し非常に簡単である。

本発明において使用されるフッ化ホウ素コンプレックスの添加量は、 α -シアノアクリレート単量体に対して0.0005~0.05重量部の範囲が最も好ましい。この範囲では、 α -シアノアクリレートを接着剤として使用した場合の瞬間接着性を損わず、貯蔵安定性も良好である。添加量がこれより少ないと十分な安定性を確保せず、多すぎると重合に長時間を必要とし接着強度の低下を招くことになる。

本発明の安定剤で安定化された α -シアノアクリレート単量体は、それだけでも実用的には十分な貯蔵安定性を有するが、ヒドロキノン、ハイ

酸に α -シアノアクリレート単量体に対する安定効果を有しているが、特にある種のフッ化ホウ素コンプレックスが非常にすぐれた安定剤となるのである。

本発明のフッ化ホウ素コンプレックスとは、フッ化ホウ素エーテルコンプレックスたとえばフッ化ホウ素とメチルエーテル、エチルエーテル、n-プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、テトラヒドロフラン等とのコンプレックス、フッ化ホウ素カルボン酸コンプレックスたとえばフッ化ホウ素とギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸等とのコンプレックスおよびフッ化ホウ素フェノールコンプレックスを意味している。

適量のフッ化ホウ素コンプレックス類を添加し安定化した α -シアノアクリレートは高温においても安定剤が揮発せず、従来のガス状安定剤を使用した場合より非常に安定であつた。また、この安定剤により安定化した α -シアノアクリレート単量体は、接着剤として使用した場合瞬間的に接

ドロキノンモノメチルエーテル、n-ブチルカテコールなどの周知のラジカル重合防止剤を併用するとより効果的である。これらのラジカル重合防止剤の添加量は、 α -シアノアクリレート単量体に対して0.005~0.5重量部の範囲にすることが好ましい。

本発明で安定化しうる α -シアノアクリレート単量体の具体例を挙げると、 α -シアノメチルアクリレート、 α -シアノエチルアクリレート、 α -シアノn-プロピルアクリレート、 α -シアノn-ブチルアクリレート、 α -シアノ-180-プロピルアクリレート、 α -シアノアミルアクリレート、 α -シアノシクロヘキシルアクリレート、 α -シアノラクリルアクリレート、 α -シアノカプリルアクリレート、 α -シアノフェニルアクリレート、 α -シアノアリルアクリレート等である。

α -シアノアクリレート単量体は低粘度で非常に浸透性の強い物質であるため、接着剤として紙、木材、皮革、布などの多孔性物質に対して使用する場合は、増粘剤としてたとえばポリメタクリル

等で置換せず空気の存在するままで密閉し、60℃の恒温器中に放置した。内容物が固化するまでの日数を安定期間とした。

一方、比較のために第1表(比較例1~7)に示すような割合で、フッ化ホウ素、二酸化イオウ、D-トルエンスルホン酸、フッ化ホウ素アミンコンプレックス、あるいはフッ化ホウ素エチルアルコールコンプレックスを安定剤として添加したものの、および安定剤を添加しないものについて同様に安定期間をしらべた。

第1表にみられるように本発明の安定剤を添加したα-シアノアクリレート単量体は比較例に比べて、極めてすぐれた貯蔵安定性を有している。

酸メチル、ポリメタクリルエーテルのようなメタアクリル酸エステル樹脂、アクリル酸エステル樹脂、ポリ-α-シアノアクリレート、酢酸セルロースや酪酸セルロースのようなセルロースエステル、またはポリビニルエーテル等を添加する場合もあるが、本発明のフッ化ホウ素コンプレックス類はこのように添加剤の添加されたα-シアノアクリレート単量体に対しても十分な安定効果を発揮する。

以下に実施例および比較例で本発明の効果を明らかにする。

実施例1~5

第1表に示すようにα-シアノメチルアクリレートまたはα-シアノエチルアクリレートに対し、フッ化ホウ素エチルエーテルコンプレックス、フッ化ホウ素酢酸コンプレックス、フッ化ホウ素フェノールコンプレックス、あるいはフッ化ホウ素n-ブチルエーテルコンプレックスの0.0015重量多を正確に添加した。これを25ccのガラス製容器におのおの20μ入れ、容器上部の空間は窒素ガス

- 7 -

第1表 貯蔵安定性

| | No | 安 定 剤 | 添加電 量重量 | α-シアノアクリレート | 安定期間 |
|-------------|----|------------------------|------------|----------------|-------|
| 実 施 例 | 1 | フッ化ホウ素エチルエーテルコンプレックス | 0.0015 | α-シアノメチルアクリレート | 50日以上 |
| | 2 | " | " | α-シアノエチルアクリレート | " |
| | 3 | フッ化ホウ素酢酸コンプレックス | " | " | " |
| | 4 | フッ化ホウ素フェノールコンプレックス | " | " | " |
| | 5 | フッ化ホウ素n-ブチルエーテルコンプレックス | " | " | " |
| 比 較 例 | 1 | なし | — | α-シアノメチルアクリレート | 3日 |
| | 2 | なし | — | α-シアノエチルアクリレート | 3日 |
| | 3 | フッ化ホウ素 | 0.0015 | " | 50日 |
| | 4 | 二酸化イオウ | " | " | 25日 |
| | 5 | D-トルエンスルホン酸 | " | " | 20日 |
| | 6 | フッ化ホウ素モノエチルアミンコンプレックス | 0.015 | " | 2日 |
| | 7 | フッ化ホウ素エチルアルコールコンプレックス | " | " | 3日 |

- 9 -

- 8 -

実施例6~12

第2表に示すようにα-シアノエチルアクリレートにフッ化ホウ素エチルエーテルコンプレックスを添加量を逐次変えて正確に秤量して添加した。

60℃における貯蔵安定性の測定は実施例1と同様な方法で行なった。25℃における測定は250ccのポリエチレン製容器に試料を20μ入れ、容器上部の空間は空気のままで密閉し、25℃にて放置した。

接着強度の測定は貯蔵中の試料の一定量を採取し、ASTM D-1002-64 に準じて行なった。すなわち、幅25mm、長さ120mm、厚み16mmの軟鋼板の接着面をサンドブラストで除錆し、トリクレンで清拭して乾燥後、各試料の1~2滴にて接着し、室温にて70時間以上養生後、万能引張り試験機にて引張り剪断強度を測定した。なお、フッ化ホウ素エチルエーテルコンプレックスを添加しなかつた場合を比較例8として示す。

明 2 表

| 比較例 | No | フッ化ホウ素エーテルコンプレックス重量% | 貯蔵温度 ℃ | 安定期間 | 引張り剪断強度 (kg/cm^2) | | | | | | |
|-------------|----|----------------------|-----------|----------------|-------------------------------------|--------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | | | 0日後 | 10日後 | 20日後 | 30日後 | 2ヶ月後 | 3ヶ月後 | 6ヶ月後 |
| 実 地 例 | 8 | 0 | 25 60 | 10日 3日 | 210 210 | 重合固化 重合固化 | | | | | |
| | 6 | 0.0005 | 25 60 | 6ヶ月 15日 | 208 208 | 202 175 | 207 重合固化 | 198 | 205 | 208 | 重合固化 |
| | 7 | 0.0010 | 25 60 | 9ヶ月以上 55日 | 215 215 | 214 208 | 210 202 | 202 167 | 200 重合固化 | 197 | 200 |
| | 8 | 0.0025 | 25 60 | 9ヶ月以上 40日 | 210 210 | 213 205 | 215 211 | 208 200 | 205 重合固化 | 198 | 205 |
| | 9 | 0.0050 | 25 60 | 9ヶ月以上 85日 | 197 197 | 191 189 | 188 190 | 179 171 | 180 165 | 168 重合固化 | 171 |
| | 10 | 0.0250 | 25 60 | 9ヶ月以上 6ヶ月 | 180 180 | 188 170 | 181 175 | 177 168 | 185 154 | 171 147 | 162 重合固化 |
| | 11 | 0.0500 | 25 60 | 9ヶ月以上 6ヶ月以上 | 161 161 | 169 175 | 160 159 | 158 168 | 150 151 | 158 148 | 122 140 |
| | 12 | 0.2500 | 25 60 | 9ヶ月以上 6ヶ月以上 | 78 78 | 75 76 | 75 71 | 69 72 | 71 68 | 68 64 | 65 60 |

(*) ここで使用したフッ化ホウ素エーテルコンプレックスは橋本化成(株)の商標
47.6%のものであり、添加量は純品換算した値である。

出願人 電気化学工業株式会社
同 高圧ガス工業株式会社
代理人 豊田 啓 彦

5. 添付書類の目録

- (1) 明 細 書 1通
(2) 委 任 状 1通(高圧ガス工業
株式会社の委任
(3) 願 書 副 本 1通
状は追って補充
する。)

6. 前記以外の発明者、特許出願人

6-1 発 明 者

〒560 堺市木曾町 824 の 1
境川 昭 雄 28-505号

〒560 堺市 佐々木 芳
〒560 町田市 森野 5-25-18

〒100 東京 千代田区 浅草 水 祥 矢
〒100 千歳 浅草 市 大蛇町 616-62

〒100 今 井 昭 人
〒100 千歳 佐倉 市 六崎 620-1

6-2 特許出願人

〒545 大阪市 北区 大蔵寺町 3-3 番地
高圧ガス工業株式会社
取締役社長 今 井 廣 雄

手 続 補 正 書

昭和 47 年 5 月 28 日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 事件の表示

特願 昭 47-16485 号

2. 発明の名称

α-シアノアクリレート の安定化法

3. 補正をする者

事件との関係・特許出願人

東京都千代田区有楽町 1 丁目 10 番地

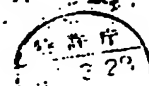
(529) 電気化学工業株式会社

取締役社長 花 岡 弥 六

大阪市北区太順寺町 3-5 番地

高圧ガス工業株式会社

代表取締役 今 井 廣 雄



4. 代理人

東京都千代田区有楽町1丁目10番地
三信ビル 204号室 電話 501-2138

豊田内外特許事務所

(5941) 井理士 豊田 善雄



5. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

明細書の「特許出願人」の欄および委任状

6. 補正の内容

6-1 明細書の記載を下記の如く訂正する。

(1) 第7頁20行目

「おのこの20」を「おのこの5」と訂正する。

(2) 第9頁「第1表」における「比較例6及び7」

の「添加量重量比」の欄

「0.015」を「0.0015」と訂正する。

(3) 第10頁12行目

「接續剤」を「接着剤」と訂正する。

6-2 出願人のうち「高圧ガス工業株式会社」

の住所を、訂正願書に記載の如く訂正する。

(訂正) 特 許 願

昭和47年2月18日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 発明の名称

α-シアノアクリレートのアニオン化法

2. 発 明 者

東京都板橋区常盤台1-55-2

堀 内 志 郎 (外4名)

3. 特許出願人

東京都千代田区有楽町1丁目10番地

(529) 電気化学工業株式会社

取締役社長 花 岡 弥 六

(外1名)

4. 代 理 人

東京都千代田区有楽町1丁目10番地

三信ビル 204号室 電話 501-2138

豊田内外特許事務所

(5941) 井理士 豊田 善雄

6-5 「高圧ガス工業株式会社」の委任状を提出する。

7. 添付書類の目録

- | | |
|---------------|-----|
| (1) 訂 正 願 書 | 1 通 |
| (2) 委 任 状 | 1 通 |
| (3) 登 記 簿 原 本 | 1 通 |
| (4) 理 由 書 | 1 通 |

5. 添付書類の目録

- | | |
|-------------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 委 任 状 | 1 通 |
| (3) 願 書 副 本 | 1 通 |

6. 前記以外の発明者、特許出願人

6-1 発 明 者

町田市木曽町824の1

浅川団地28-505号

住 木 秀 男

町田市森野5-25-18

清水 祥 夫

千葉県佐倉市大蛇町616-62

今 井 昭 人

千葉県佐倉市六崎620-1

西 格

6-2 特許出願人

大阪市北区太崎寺町55番地

高圧ガス工業株式会社

代表取締役 今 井 廣 雄

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant:

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.